

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-228611

(43)Date of publication of application : 16.08.1994

---

(51)Int.Cl.

B22F 9/08  
B22F 1/00  
C22C 1/08  
C22C 19/00  
H01M 4/38

---

(21)Application number : 05-014978

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 01.02.1993

(72)Inventor : TAKESHITA YUKITERU  
KAMISHIRO KOICHI  
KAMINAKA HIDEYA  
TOYOZUMI SUMIO  
NEGI NORIYUKI

---

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY POWDER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a hydrogen storage alloy powder capable of increasing the capacity of an Ni-hydrogen secondary battery and which is activated in an early stage.

CONSTITUTION: This hydrogen storage alloy powder has 5-40vol.% pores and is obtained by the approached-nozzle gas atomization process while adjusting its conditions. Otherwise, 0.2-5wt.% of volatile element (Mn, Pb, Zn, Sn, Ga, Mg, etc.) is mixed in a melting material when alloy is melted to produce a hydrogen storage alloy powder, the obtained powder is heat-treated in vacuum to volatilize off the element, and the hydrogen storage alloy powder having the pores is obtained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2985553

[Date of registration] 01.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the NCIP, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 01:22:01 JST 03/17/2006

Dictionary: Last updated 03/03/2006 / Priority: 1. Chemistry / 2. Mechanical engineering / 3. JIS (Japan Industrial Standards) term

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] Hydrogen storing metal alloy powder characterized by having 5 - 40 vol% of pore.

[Claim 2] The manufacture method of the hydrogen storing metal alloy powder according to claim 1 characterized by obtaining the after alloy powder which carries out disintegration of the molten metal of a hydrogen storing metal alloy by the gas atomizing method of a nozzle proximity method, and has 5 - 40 vol% of pore.

[Claim 3] A dissolved raw material is received at the time of the alloy dissolution. The manufacture method of the hydrogen storing metal alloy powder according to claim 1 characterized by making 0.2 to 5weight % of a volatile metallic element mix, manufacturing hydrogen storing metal alloy powder, heat-treating the obtained powder under a vacuum, and volatilizing said volatile element.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Industrial Application] When it is made into the cathode material of nickel-hydrogen secondary battery, service capacity of this invention is high, and initial activity-ization is related with the hydrogen storing metal alloy powder which can constitute an easy cell, and its manufacture method.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] As a secondary battery used for memory storage backup of a portable AV equipment and note type computer etc., a nickel-Cd cell is in use now. However, the pollution problem of Cd, the resource problem of the by-product of zinc refining of Cd, And development of the secondary battery called nickel-hydrogen cell (it is hereafter described as a nickel-H cell) which used the hydrogen storing metal alloy for the cathode material instead of Cd was furthered, and utilization has already started from a viewpoint of development of the secondary battery of high electric capacitance. In a nickel-H cell, the hydrogen storing metal alloy which functions as a hydrogen storage body is powdered, it is used for a cathode, and absorption and bleedoff of hydrogen (H<sub>2</sub>) take place by a cathode with charge and discharge.

[0003] The service capacity of a nickel-H cell is the description of the hydrogen storing metal alloy which is a cathode material. (a presentation, an organization, etc.) Although it depends greatly, even if such descriptions

are the same, service capacity is changed also with the limited pack density of the after alloy powder to a volume and the surface area of after alloy powder. Although what is necessary is just to pulverize to enlarge surface area for the improvement in service capacity, if it becomes not much fine too much, the rate of the passive state coat occupied per volume of an alloy will become high, and a life will fall easily. Moreover, in order to be accompanied also by inconvenience, such as aggravation of the handling due to fluid aggravation, increasing the surface area of hydrogen storing metal alloy powder, without changing a grain size was called for.

[0004] Furthermore, in order that the scaling coat may bar hydrogen permeation, early hydrogen absorption / bleedoff efficiency of a hydrogen storing metal alloy is bad, and in order to take out predetermined service capacity, it needs the initial activity-ized treatment which repeats prolonged charge and discharge with low electric current several times. Therefore, after assembling a nickel-H cell, it will ship, after initial-activity-izing over several days, and productivity is checked remarkably.

[0005]

[Problem to be solved by the invention] The object of this invention is to offer the hydrogen storing metal alloy powder which enables high-capacity-izing and early activation of a nickel-H cell, and its manufacture method. It is the technical problem of this invention by specifically increasing the surface area of hydrogen storing metal alloy powder, without changing a grain size to attain this object.

[0006]

[Means for solving problem] According to this invention, the above-mentioned technical problem is solved with the hydrogen storing metal alloy powder characterized by having 5 - 40 vol% of pore. The hydrogen storing metal alloy powder which has this 5 - 40 vol% of pore can be manufactured by carrying out disintegration of the molten metal of a hydrogen storing metal alloy by the gas atomizing method of a nozzle proximity method. (this method is made into the A method) . In this case, it is 5-40 by adjusting atomization conditions, such as the diameter of a molten metal, a molten metal flow rate, gas atomizing pressure, a gas mass flow, nozzle dimensions, and a gas spray angle. The hydrogen storing metal alloy powder which has vol% of pore can be obtained.

[0007] Another method (the B method) It carries out and a dissolved raw material is received at the time of the hydrogen storing metal alloy dissolution. Make 0.2 to 5weight % of a volatile metallic element mix, and hydrogen storing metal alloy powder is manufactured. Also by heat-treating the obtained powder under a vacuum and removing a volatile element by volatilization, the above-mentioned hydrogen storing metal alloy powder can be manufactured. By that method itself, such as a rotational electrode process, this method is suitable, especially when using the ingot methods of the hydrogen storing metal alloy which after alloy powder without pore generates. Moreover, this method can be applied also to the manufacture method of the hydrogen storing metal alloy powder which grinds and carries out disintegration after an ingot like a molten metal casting.

[0008] Here, the portion exposed "pore" to the grain surface. (that is, cut in a part of grain surface) Both of "the pore in a grain" which is inherent in "open pore" and powder grains are included. In this invention, the content of pore has sample powder, a fundamental presentation, and the same grain size, and means the value calculated by the ratio of the relative pack density to the basis powder without pore with which a configuration is similar.

[0009] For example, since the powder obtained by the gas atomizing method is abbreviation globular form-

[http://dossier1.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje?u=http%3A%2F%2Fdossier1%2Eipdl%2Encipi%2Ego%2Ej...](http://dossier1.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje?u=http%3A%2F%2Fdossier1%2Eipdl%2Encipi%2Ego%2Ej...)

shaped grains when the hydrogen storing metal alloy powder of this invention is manufactured by the gas atomizing method of the A method. The after alloy powder of the same presentation is manufactured with the rotational electrode process by which the powder which does not have pore with the same particle shape of an abbreviation globular form is obtained, the grains of the same grain size as the grain size of sample powder are chosen, and it is considered as basis powder. Since pore does not become that there is nothing as for the after alloy powder manufactured by the gas atomizing method, it cannot be used as basis powder.

[0010] It is the same method from the same presentation, without adding a volatile element, when the hydrogen storing metal alloy which has pore by mixing and evaporation of a volatile element is manufactured by the B method. (an example, rotational electrode process) The after alloy powder of the manufactured same grain size can be used as basis powder.

[0011] In any case, the pack density of sample powder and basis powder is measured, and it asks for pore content from the ratio of the pack density of sample powder / basis powder. For example, it is pore content if this pack density ratio is 0.91.  $(1 / 0.91 - 1) \times 100 = 9.89 \text{ vol\%}$ .

[0012]

[Function] The hydrogen storing metal alloy powder of this invention has 5 - 40 vol% of pore. In a nickel-H cell, if the surface area of the hydrogen storing metal alloy powder of a cathode material becomes large, when the contact-surface product of an alloy and an electrolyte increases, reaction efficiency will increase. As a result, while charge / discharge velocity and initial activity-ized velocity increase, the contribution to hydrogen absorption and release reaction of an alloy increases, and high capacity-ization is attained.

[0013] Although it was going to acquire the above-mentioned effect by increasing surface area by fine grinding with the conventional hydrogen storing metal alloy powder, as mentioned above, there are evils, such as lowering of a life and handling nature lowering, in fine grinding. On the other hand, in this invention, by giving pore to hydrogen storing metal alloy powder at an above-mentioned rate, the effective surface product is increased and the above-mentioned effect is acquired.

[0014] Less than [ 5 vol% ], the above-mentioned effect is not fully acquired for the pore content of hydrogen storing metal alloy powder, for example, the increase rate of service capacity is only less than 3% compared with the result in basis powder. On the other hand, if pore content exceeds 40 vol%, the filling factor of the hydrogen storing metal alloy powder in the electrode of a predetermined volume will fall according to buildup of an opening, and lowering of the service capacity due to this filling factor lowering will become remarkable. The maximum of pore content is 15 vol% preferably.

[0015] Although the particle shape in particular of hydrogen storing metal alloy powder is not specified, it is desirable that it is the spherical or configuration (abbreviation spherical shape) near it of a high filling factor acquired. The manufacture method in particular of hydrogen storing metal alloy powder is not limited, either, but arbitrary methods better known than before can be adopted.

[0016] The desirable manufacture method of hydrogen storing metal alloy powder is the gas atomizing method which it is inexpensive and can be mass-produced. The gas atomizing method makes it flow down the molten metal which adjusted to the predetermined presentation and was dissolved from a nozzle, sprays high pressure gas from a gas nozzle towards this molten metal style, carries out disintegration of the molten metal, is a method of obtaining powder after cooling / coagulation, and is industrially used for manufacture of various kinds of metal and after alloy powder. Since the generated powder contains the pore produced with the impact of gas spraying when the abbreviation globular form of the gas atomizing method is powdered and it can

manufacture a hydrogen storing metal alloy, Since the hydrogen storing metal alloy powder of this invention which has 5 - 40 vol% of pore by adjusting atomization conditions can be manufactured directly, it can be said that it is a method suitable for especially manufacture of the hydrogen storing metal alloy powder of this invention.

[0017] In manufacture of the hydrogen storing metal alloy powder by the gas atomizing method, the dissolution atmosphere of an alloy raw material prevents oxidation of generation powder as much as possible as a vacuum or spraying gas, and same inert gas, using non-oxidizing quality inert gas, such as argon and helium, as spraying gas.

[0018] As a gas spraying method, it is drawing 1 (a). Shown nozzle proximity method (Confined Type) Drawing 1 (b) Shown free-fall method (Free Fall Type) It is. By a nozzle proximity method, compared with a free-fall method, a molten metal and spraying gas are close, and in the top where the energy which gas has is large, since the gas at the time of disintegration and the method of interference of a molten metal are complicated, there is an inclination for the content of pore to become high. Therefore, in manufacture of the hydrogen storing metal alloy powder of this invention, it is desirable to adopt a nozzle proximity method.

[0019] Atomization conditions are adjusted so that the pore content of the hydrogen storing metal alloy powder to generate may become 5 - 40 vol%. For example, in atomization of the used proximity nozzle method, a multiple-hole-die spraying nozzle as atomization conditions The diameter of a molten metal: 3 - 8 mm, gas atomizing pressure: 40 - 120 kgf/cm<sup>2</sup>, gas mass flow: 10 - 80 Nm<sup>3</sup>/min, spray-angle: 10-35 degree, and molten metal flow rate: 15 - 40 kg/min It is suitable. Generally, the impact at the time of atomization becomes large, and the generation rate of pore becomes large, so that the value of these parameters is high. What is necessary is just to set up atomization conditions so that the after alloy powder whose pore content is 5 - 40 vol% may be obtained within the limits of this. The water temperature at the time of atomization is fusing point + (100-200 °C). Within the limits is desirable. If a water temperature is too low, a molten metal will serve as hyperviscosity and pore will become difficult to be made.

[0020] 5 - 40 vol% manufactured by the gas atomizing method although the hydrogen storing metal alloy powder of this invention which contains 5 - 15 vol% of pore preferably has the particle shape of an abbreviation globular form and can use it for the cathode material of a nickel-H cell as it is It can grind, if required, and the after alloy powder whose surface area is still bigger can also be obtained.

[0021] The pore of the hydrogen storing metal alloy powder of this invention can be formed also by volatilizing a volatile element with heat treatment under a vacuum, after mixing and carrying out disintegration of a little volatile metallic elements at the time of the alloy dissolution. As a volatile element, it is  $P_v \geq 10^{-5}$  Torr at room temperature -1100 degree C in the metallic element whose vapor pressure is comparatively high, and a concrete target. A metallic element is suitable. As an example, elements, such as Mn, Pb, Zn, Sn, Ga, and Mg, are mentioned.

[0022] A dissolved raw material is received in these volatile metallic elements. It adds in 0.2 to 5 weight % of an amount. The volatile metallic element can use one sort or two sorts or more. The addition of a volatile metallic element is 0.2. Under by weight %, when the content of the pore generated with heat treatment runs short and it exceeds 5 weight %, the amount of volatile elements which remains after heat treatment increases, and there is a possibility of having adverse effects, such as capacity lowering and life lowering. The addition of a volatile metallic element is desirably made into 1 or less weight %, and it is chosen so that 5 - 40 vol%, especially 5 - 15 vol% of pore may generate after heat-treating under the vacuum of after alloy powder. What

is necessary is for an experiment just to determine, since a concrete addition is changed even if it accepts conditions, such as an element kind, alloy composition, and a powder grain size.

[0023] The manufacture method of the hydrogen storing metal alloy powder in this method is not restricted, but is good by arbitrary methods. For example, it is good by the rotational electrode process, the method of pulverizing after molten metal cast, etc. Moreover, if the addition of a volatile metallic element is lessened slightly, the gas atomizing method is also employable. In this case, any of a free-fall method and a nozzle proximity method are sufficient as an atomization method.

[0024] After obtaining hydrogen storing metal alloy powder by a suitable method, after alloy powder is heat-treated under a vacuum, volatilization removes a volatile element, and pore is made to form in powder grains. A heat treatment condition is chosen so that the part which exists in the surface of powder grains at least among the volatile metallic elements mixed into powder may be removed thoroughly substantially. Desirable heat treatment conditions are a degree of vacuum  $10^{-6}$  -  $10^{-1}$  Torr, and temperature. 200-1100 degrees C, processing time It is 0.5 to 10 hours. As for the maximum of temperature, it is more desirable to consider it as about 800 \*\*. When heat treatment temperature is too high, they are the engine performance of an alloy, especially an electrode characteristic. (a life, capacity, etc.) An adverse effect may be produced. Temperature and a degree of vacuum determine that evaporation will take place thoroughly based on the vapor pressure curve of the mixed volatile metallic element.

[0025] The hydrogen storing metal alloy powder which has the pore obtained also in this case will be further ground, if required. If it grinds further after manufacture of the hydrogen storing metal alloy powder of this invention, exposure of the pore inside grains will take place and the buildup effect of surface area will increase further. However, even if it uses it, without grinding, crushing of after alloy powder takes place as charge / discharge cycle progresses, and it also comes to expose the pore in a grain gradually.

[0026] The open pore exposed to the alloy surface contributes to buildup of the reaction surface area of an alloy from the early stages of a charge-and-discharge cycle. On the other hand, in order for the pore in a grain to contact an electrolyte by the pulverization of the alloy generated with progress of a charge-and-discharge cycle, it will offer big surface area compared with the case of a pore-less alloy, and contributes to high-capacity-izing and buildup of initial activity velocity.

[0027] This invention is applicable to the arbitrary hydrogen storing metal alloys which can be used as a cathode material of a nickel-H cell. The example of representation of this kind of hydrogen storing metal alloy is AB5. Type, AB type, or AB2 It is the hydrogen storing metal alloy of type. AB5 The example of a type alloy is LaNi<sub>5</sub>. Or MmNi<sub>x</sub> (x is 4.7-5.2) is made into basic structure, and one sort or two sorts or more of elements, such as Co, Mn, aluminum and Fe, Cr, Cu, V, Be, Zr, Ti, Mo, and W, replace some nickel. LaNi<sub>5</sub> Since life lowering when it is a heavy price is early, it is MmNi<sub>x</sub> practical. An activity is desirable. Although the example of AB type alloy is TiNi, a part of Ti is Zr and Hf, and some nickel may be replaced by Co, Mn, Fe, aluminum, V, Cr, and Mo. AB2 The example of a type alloy is ZrV<sub>y</sub> (y 1.9-2.25). It is considered as basic structure and one sort or two sorts or more of elements, such as nickel, Mn, Cr, Co, Fe, aluminum, Mo, W, Cu, and Be, replace a part of V.

[0028]

[Working example] Next, an example explains this invention still more concretely. Among an example, % is weight %, as long as there is no assignment especially.

[0029] (Example 1) The presentation of the alloys 1 and 3 shown in Table 1 is used, and it is the argon gas

atomizing method. (the Ar A/T method) Hydrogen storing metal alloy powder was manufactured under the conditions shown in Table 2. In addition, Mm in front is the rare earth metal alloy containing La25%, Ce50%, Pr7%, and Nd17%. (misch metal) It is.

[0030] 30/20-micrometer powder was collected with screening among each obtained after alloy powder. The number of taps which measured the pack density of this powder by tap DENSA was made into 1000 times. On the other hand, it is a rotational electrode process about the after alloy powder of the same presentation as basis powder. (the PREP method) It manufactured. The electrode dimensions of the conditions at this time were diameter 50 mm x length 150 mm, number-of-rotations 20,000 rpm, and an argon gas atmosphere. 30/20-micrometer powder was collected from after alloy powder without the obtained pore, and pack density was measured like the top. Open pore content of the after alloy powder obtained from the ratio of the pack density to the powder of the PREP method by the gas atomizing method (vol%) It computed as mentioned above.

[0031] The following method estimated the cell engine performance at the time of using each after alloy powder as a cathode of a nickel-H cell. To 5g of 30/20-micrometer after alloy powder, it is 10% of Teflon system binder. (tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer) It adds. Application-of-pressure molding is carried out with the press between the colds, and it continues. They are 5 ton/cm<sup>2</sup> at 300 degrees C. The hot press under application of pressure was performed for 1 minute, and the electrode for a check was created.

[0032] Subsequently, the negative electrode and the commercial sintering type nickel electrode were made into the positive electrode for this electrode, and the polyamide nonwoven fabric was made to intervene as a separator in between, it held in the container, the aqueous solution which added 20g/l of lithium hydroxide to the potassium hydroxide solution of specific gravity 1.30 was poured in as an electrolyte, and the nickel-H secondary battery was constituted. It is 500 to this cell for a check. Discharge to 0.85V was repeated at charge of mA x 4 hours, and 250mA, and the service capacity at that time was measured.

[0033] The cell engine performance is initial capacity: (service capacity in charge / discharge cycle from which the maximum service capacity was obtained, mAh/g) The number of activation cycles (initial capacity = number of times of a repetition of charge / discharge cycle taken to reach the maximum service capacity) It evaluated. Similarly the result of pore content and the cell engine performance is shown in Table 2.

[0034]

[Table 1]

Alloy 1: MnNi<sub>3.8</sub> Co<sub>0.6</sub> Mn<sub>0.4</sub> aluminum<sub>0.2</sub> alloy 2: La<sub>0.8</sub> Nd<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.05</sub>nickel<sub>3.8</sub> Co<sub>0.7</sub> aluminum<sub>0.5</sub> alloy 3: Zr V<sub>0.4</sub> nickel<sub>1.6</sub> [0035]

[Table 2]



合金 No.	製 造 No.	方 法	ガスアトマイ 方 式	ガス 圧力 MPa	溶 湯 流 量 kg/min	噴霧 角度	溶 湯 温 度 $\Delta T$ <sup>1)</sup>	ポア 率 vol%	初 期 容 量 mAh/g	活性化 サイク ル数
1	1	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	20°	150℃	8	258	3
	2	Ar A/T	ノズル 近接	60	20	20°	150℃	10	260	2
	3	Ar A/T	ノズル 近接	80	20	20°	150℃	12	265	2
	4	Ar A/T	ノズル 近接	25	20	20°	150℃	3	251	5
	5	Ar A/T	自由落下	50	20	20°	150℃	4	252	4
	6	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	20°	50℃	2	252	4
	7	Ar A/T	ノズル 近接	50	45	20°	150℃	2	249	5
	8	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	5°	150℃	3	250	5
	9	PREP	—	—	—	—	—	0	250	6
	10	Ar A/T	ノズル 近接	120	10	35°	250℃	42	240	3
3	1	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	20°	150℃	7	355	5
	2	Ar A/T	ノズル 近接	60	20	20°	150℃	9	360	4
	3	Ar A/T	ノズル 近接	80	20	20°	150℃	13	370	3
	4	Ar A/T	ノズル 近接	25	20	20°	150℃	3	347	7
	5	Ar A/T	自由落下	50	20	20°	150℃	3	349	6
	6	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	20°	50℃	2	347	6
	7	Ar A/T	ノズル 近接	50	45	20°	150℃	2	346	7
	8	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	5°	150℃	3	346	6
	9	PREP	—	—	—	—	—	0	345	8
	10	Ar A/T	ノズル 近接	120	10	35°	250℃	45	335	4

1)  $\Delta T$  = (溶湯温度 - 熔融温度) の差

[0036] The hydrogen storing metal alloy powder whose rate of pore obtained by this invention by the gas atomizing method is 5 - 40 vol% had few cycles which initial activity-ization took, and moreover, its initial capacity was high and it was excellent in the cell engine performance. On the other hand, less than [ 5 vol% ], although activation became a little quick compared with the PREP method powder without pore, initial capacity hardly changed the rate of pore. Moreover, when the rate of pore exceeded 40 vol%, activation was dramatically quick, but initial capacity fell from the PREP method powder.

[0037] (Example 2) Using the presentation of the alloys 2 and 3 shown in Table 1, as shown in Table 3, the volatile metallic element was added to the dissolved raw material, and hydrogen storing metal alloy powder was manufactured by the rotating electrode (PREP) method or the argon gas atomizing (Ar A/T) method. The obtained after alloy powder was heat-treated under the conditions subsequently to Table 3 shown, the volatile

element was removed, and the hydrogen storing metal alloy powder containing pore was obtained.

[0038] Powder manufacture conditions were electrode dimension diameter 50 mm x length 150 mm, the number of rotations of 20,000rpm, and an argon gas atmosphere by the PREP method. A nozzle proximity method performs and the Ar A/T methods are gas pressure 50 kgf/cm<sup>2</sup>, molten metal flow rate 20 kg/min, the spray angle of 20 degrees, and molten metal temperature. (difference with  $\Delta T$  = melting temperature) It was 150 \*\*. The rate of pore and electrode engine performance of after alloy powder which were obtained are similarly estimated as an example 1, and the result also shows them in Table 3 collectively.

[0039]

[Table 3]

合金 No	製造 No	方法	揮発性 元素 (%)	熱 処 理 条 件	ポア 率 vol%	初期容量 mAh/g	活性化 サイクル 数
2	1	PREP	Mn 1.0	10 <sup>-5</sup> Torr, 800°C×5h	6	279	4
	2	PREP	Pb 2.0	10 <sup>-4</sup> Torr, 700°C×5h	8	282	3
	3	PREP	Zr 1.0	10 <sup>-3</sup> Torr, 500°C×5h	7	279	4
	4	PREP	Sn 1.5	10 <sup>-5</sup> Torr, 1000°C×5h	7	278	3
	5	PREP	Ga 2.0	10 <sup>-5</sup> Torr, 800°C×5h	7	280	3
	6	PREP	Mg 1.2	10 <sup>-3</sup> Torr, 600°C×5h	7	279	3
	7	PREP	Mg 0.1	"	2	271	5
	8	Ar A/T	Pb 0.5	10 <sup>-4</sup> Torr, 700°C×5h	14	292	2
	9	Ar A/T	—	—	9	284	3
	10	PREP	—	—	0	270	5
3	1	PREP	Mn 1.0	10 <sup>-5</sup> Torr, 800°C×5h	7	356	5
	2	PREP	Pb 2.0	10 <sup>-4</sup> Torr, 700°C×5h	8	361	4
	3	PREP	Zr 1.0	10 <sup>-3</sup> Torr, 500°C×5h	7	358	4
	4	PREP	Sn 1.5	10 <sup>-5</sup> Torr, 1000°C×5h	8	360	4
	5	PREP	Ga 2.0	10 <sup>-5</sup> Torr, 800°C×5h	8	362	4
	6	PREP	Mg 1.2	10 <sup>-3</sup> Torr, 600°C×5h	8	360	4
	7	PREP	Mg 0.1	"	1	345	7
	8	Ar A/T	Pb 0.5	10 <sup>-4</sup> Torr, 700°C×5h	15	378	3
	9	Ar A/T	—	—	10	360	5
	10	PREP	—	—	0	345	8

[0040] Also by addition / volatilization clearance of a volatile element, the hydrogen storing metal alloy powder of this invention whose rate of pore is 5 - 40 vol% can be obtained. Compared with the result in the basis

powder obtained by the PREP method like the powder of the example 1 acquired by the gas atomizing method without adding a volatile element, -izing could be carried out [ initial activity ] in the small number of cycles, and initial capacity also became high. When 10 was compared with manufacture No.9, the after alloy powder in which the rate of pore increased further by addition of the volatile element could be obtained also by the gas atomizing method, and the characteristics that both initial capacity and the number of activation cycles have been improved further were shown.

[0041]

[Effect of the Invention] As explained above, the hydrogen storing metal alloy powder which has the pore of this invention at 5 - 40 vol% of a rate becomes easy [ initial-activity-izing ], when high capacity-ization is realized, as a result of a contact-surface product with an electrolyte increasing and raising reaction efficiency, when it is used as a cathode material of a nickel-H cell. Thereby, the improvement in the engine performance of a nickel-H cell and improvement in manufacture efficiency are attained.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228611

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F	9/08	A		
	1/00	A		
C 2 2 C	1/08	A		
	19/00	F		
H 0 1 M	4/38	A	8520-4K	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)				

(21)出願番号	特願平5-14978	(71)出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成5年(1993)2月1日	(72)発明者	竹下 幸輝 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(72)発明者	神代 光一 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(72)発明者	上仲 秀哉 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 広瀬 章一
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 水素吸蔵合金粉末およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 Ni-水素二次電池の高容量化と早期活性化を可能にする水素吸蔵合金粉末とその製造方法。

【構成】 5~40 vol%のポアを有する水素吸蔵合金粉末。この粉末は、ノズル近接方式のガスアトマイズ法により、アトマイズ条件を調整することにより得ることができる。別法として、合金溶解時に溶解原料に対して0.2~5重量%の揮発性金属元素 (Mn、Pb、Zn、Sn、Ga、Mg等) を混入させて水素吸蔵合金粉末を製造し、得られた粉末を真空下で熱処理して揮発性元素を揮発除去することでも、上記ポアを有する水素吸蔵合金粉末が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 5～40 vol%のポアを有することを特徴とする、水素吸蔵合金粉末。

【請求項2】 ノズル近接方式のガスアトマイズ法により水素吸蔵合金の溶湯を粉末化して5～40 vol%のポアを有する合金粉末を得ることを特徴とする、請求項1記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。

【請求項3】 合金溶解時に溶解原料に対して0.2～5重量%の揮発性金属元素を混入させて水素吸蔵合金粉末を製造し、得られた粉末を真空中で熱処理して前記揮発性元素を揮発させることを特徴とする、請求項1記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、Ni-H水素二次電池の陰極材料とした時に放電容量の高く、初期活性化が容易な電池を構成することができる、水素吸蔵合金粉末とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、携帯型AV機器、ノート型コンピューターのメモリーバックアップなどに用いられる二次電池としてはNi-Cd電池が主流である。しかし、Cdの公害問題、Cdが亜鉛精錬の副産物という資源の問題、そしてより高電気容量の二次電池の開発といった観点から、Cdのかわりに水素吸蔵合金を陰極材料に用いたNi-H水素電池（以下、Ni-H電池と記す）と呼ばれる二次電池の開発が進められ、既に実用化が始まっている。Ni-H電池においては、水素貯蔵体として機能する水素吸蔵合金が粉末状で陰極に使用され、充電・放電に伴って陰極で水素(H<sub>2</sub>)の吸収・放出が起こる。

【0003】Ni-H電池の放電容量は、陰極材料である水素吸蔵合金の性状（組成、組織など）に大きく依存するが、これらの性状が同じであっても、限られた体積への合金粉末の充填密度や合金粉末の表面積によっても放電容量は変動する。放電容量向上のために表面積を大きくするには微粉砕すればよいが、あまり細かくなると、合金の体積当たりに占める不動態皮膜の割合が高くなり、寿命が低下しやすくなる。また流動性の悪化によるハンドリングの悪化等の不都合も伴うため、粒度を変化させずに水素吸蔵合金粉末の表面積を増大させることが求められていた。

【0004】さらに、水素吸蔵合金は、その表面酸化被膜が水素透過を妨げるため、初期の水素吸収・放出効率が悪く、所定の放電容量を取り出すためには低電流での長時間充電と放電を数回繰り返す初期活性化処理が必要である。従って、Ni-H電池を組み立てた後、数日かけて初期活性化してから出荷することになり、生産性が著しく阻害されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、Ni-H

H電池の高容量化と早期活性化を可能にする水素吸蔵合金粉末とその製造方法を提供することにある。具体的には、粒度を変化させずに水素吸蔵合金粉末の表面積を増大させることによりこの目的を達成することが本発明の課題である。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記課題は、5～40 vol%のポアを有することを特徴とする水素吸蔵合金粉末により解決される。この5～40 vol%のポアを有する水素吸蔵合金粉末は、ノズル近接方式のガスアトマイズ法により水素吸蔵合金の溶湯を粉末化することにより製造できる（この方法をA法とする）。この場合、溶湯径、溶湯流量、ガス噴霧圧、ガス流量、ノズル形状、ガス噴霧角度などのアトマイズ条件を調整することで、5～40 vol%のポアを有する水素吸蔵合金粉末を得ることができる。

【0007】別の方法（B法）として、水素吸蔵合金溶解時に溶解原料に対して0.2～5重量%の揮発性金属元素を混入させて水素吸蔵合金粉末を製造し、得られた粉末を真空中で熱処理して揮発性元素を揮発により除去することによっても、上記水素吸蔵合金粉末を製造することができる。この方法は、回転電極法などの、その方法自体ではポアを持たない合金粉末が生成する水素吸蔵合金の溶製方法を利用する場合に特に適している。また、この方法は、溶湯鋳込み法のように、溶製後に粉砕して粉末化する水素吸蔵合金粉末の製造方法にも適用しうる。

【0008】ここで、「ポア」とは、一部が粒子表面に露出した（即ち、粒子表面の一部で切断された）「オープンポア」および粉末粒子に内在する「粒内ポア」の両者を含むものである。本発明においては、ポアの含有率は、試料粉末と基本的な組成および粒径が同一で形状が類似する、ポアを持たない基準粉末に対する相対的な充填密度の比により求めた値を意味する。

【0009】例えば、本発明の水素吸蔵合金粉末をA法のガスアトマイズ法により製造した場合、ガスアトマイズ法で得られる粉末は略球形形状の粒子であるので、同様の略球形の粒子形状でポアを持たない粉末が得られる回転電極法により同じ組成の合金粉末を製造し、試料粉末の粒径と同じ粒径の粒子を選んで基準粉末とする。ガスアトマイズ法で製造した合金粉末は、ポアが皆無とはならないので、基準粉末としては使用できない。

【0010】B法により揮発性元素の混入・蒸発によりポアを有する水素吸蔵合金を製造した場合には、揮発性元素を添加せずに同じ組成から同じ方法（例、回転電極法）で製造した同一粒径の合金粉末を基準粉末として使用できる。

【0011】いずれの場合も、試料粉末と基準粉末の充填密度を測定し、試料粉末／基準粉末の充填密度の比からポア含有率を求める。例えば、この充填密度比が0.91

であれば、ボア含有率は  $(1/0.91-1) \times 100 = 9.89$  vol%である。

#### 【0012】

【作用】本発明の水素吸蔵合金粉末は、5～40 vol%のボアを有する。Ni-H電池において、陰極材料の水素吸蔵合金粉末の表面積が大きくなると、合金と電解液との接触面積が増大することにより、反応効率が高まる。その結果、充電・放電速度、初期活性化速度が増大すると共に、合金の水素吸収・放出反応への寄与率が高まり、高容量化が可能となる。

【0013】従来の水素吸蔵合金粉末では、微粉砕により表面積を増大させることで上記の効果をしようとしていたが、前述したように、微粉砕には寿命の低下やハンドリング性低下といった弊害がある。これに対し、本発明では、水素吸蔵合金粉末に上記割合でボアを持たせることにより、その有効表面積を増大させて上記効果を得るものである。

【0014】水素吸蔵合金粉末のボア含有率が5 vol%未満では、上記効果が十分には得られず、例えば、放電容量の増大率が基準粉末での結果に比べて3%未満にとどまる。一方、ボア含有率が40 vol%を超えると、空隙の増大により所定容積の電極内における水素吸蔵合金粉末の充填率が低下し、この充填率低下による放電容量の低下が顕著となる。ボア含有率の上限は、好ましくは15 vol%である。

【0015】水素吸蔵合金粉末の粒子形状は特に規定されないが、高充填率の得られる球状もしくはそれに近い形状（略球形状）であることが望ましい。水素吸蔵合金粉末の製造方法も特に限定されず、従来より公知の任意の方法を採用することができる。

【0016】水素吸蔵合金粉末の好ましい製造方法は、安価で大量生産が可能なガスアトマイズ法である。ガスアトマイズ法は、所定組成に調整して溶解した溶湯をノズルから流下させ、この溶湯流に向けてガスノズルから高圧ガスを噴霧して溶湯を粉末化し、冷却・凝固後に粉末を得る方法であり、各種の金属・合金粉末の製造に工業的に利用されている。ガスアトマイズ法は、水素吸蔵合金を略球形の粉末状で製造することができる上、生成した粉末はガス噴霧の衝撃で生じたボアを含んでいるため、アトマイズ条件を調整することにより5～40 vol%のボアを有する本発明の水素吸蔵合金粉末を直接製造することができることから、本発明の水素吸蔵合金粉末の製造に特に適した方法であると言える。

【0017】ガスアトマイズ法による水素吸蔵合金粉末の製造では、噴霧ガスとしてはアルゴン、ヘリウムなどの非酸化性不活性ガスを用い、合金原料の溶解雰囲気は、真空または噴霧ガスと同様の不活性ガスとして、生成粉末の酸化を可及的に防止する。

【0018】ガス噴霧方式として、図1(a)に示すノズル近接方式（Confined Type）と、図1(b)に示す自由落

下方式（Free Fall Type）とがある。ノズル近接方式では、自由落下方式に比べて、溶湯と噴霧ガスが近接しており、ガスの持つエネルギーが大きい上、粉末化時のガスと溶湯の干渉の仕方が複雑であるため、ボアの含有率が高くなる傾向がある。従って、本発明の水素吸蔵合金粉末の製造においては、ノズル近接方式を採用することが望ましい。

【0019】アトマイズ条件は、生成する水素吸蔵合金粉末のボア含有率が5～40 vol%となるように調整する。例えば、多孔型噴霧ノズルを使用した近接ノズル方式のアトマイズの場合、アトマイズ条件として、溶湯径：3～8 mm、ガス噴霧圧：40～120 kgf/cm<sup>2</sup>、ガス流量：10～80 Nm<sup>3</sup>/min、噴霧角度：10～35°、溶湯流量：15～40 kg/min が適当である。一般に、これらのパラメータの値が高いほど、アトマイズ時の衝撃が大きくなり、ボアの生成割合が大きくなる。この範囲内で、ボア含有率が5～40 vol%の合金粉末が得られるようにアトマイズ条件を設定すればよい。アトマイズ時の湯温は融点+（100～200℃）の範囲内が好ましい。湯温が低すぎると、溶湯が高粘度となってボアができにくくなる。

【0020】ガスアトマイズ法により製造した、5～40 vol%、好ましくは5～15 vol%のボアを含む本発明の水素吸蔵合金粉末は、略球形の粒子形状を有し、Ni-H電池の陰極材料にそのまま使用できるが、必要であれば粉砕して、さらに表面積の大きな合金粉末を得ることもできる。

【0021】本発明の水素吸蔵合金粉末のボアは、合金溶解時に少量の揮発性金属元素を混入しておき、粉末化した後で真空下での熱処理により揮発性元素を揮発させることによっても形成できる。揮発性元素としては、蒸気圧が比較的高い金属元素、具体的には室温～1100℃で  $P_v \geq 10^{-5}$  Torr の金属元素が適当である。具体例としては、Mn、Pb、Zn、Sn、Ga、Mg等の元素が挙げられる。

【0022】これらの揮発性金属元素を溶解原料に対して0.2～5重量%の量で添加する。揮発性金属元素は1種もしくは2種以上を使用できる。揮発性金属元素の添加量が0.2重量%未満では、熱処理により生成するボアの含有率が不足し、5重量%を超えると、熱処理後に残留する揮発性元素量が多くなって、容量低下や寿命低下などの悪影響を及ぼす恐れがある。揮発性金属元素の添加量は、望ましくは1重量%以下とし、合金粉末の真空下での熱処理後に5～40 vol%、特に5～15 vol%のボアが生成するように選択する。具体的な添加量は元素種、合金組成、粉末粒度などの条件に応じて変動するので、実験により決定すればよい。

【0023】この方法における水素吸蔵合金粉末の製造方法は制限されず、任意の方法でよい。例えば、回転電極法、溶湯鋳込み後に粉砕する方法などでよい。また、揮発性金属元素の添加量を少なめにすれば、ガスアトマイズ法も採用できる。この場合にはアトマイズ方式は自

由落下方式、ノズル近接方式のいずれでもよい。

【0024】適当な方法で水素吸蔵合金粉末を得た後、合金粉末を真空下で熱処理して揮発性元素を揮発により除去し、粉末粒子にボアを形成させる。熱処理条件は、粉末中に混入した揮発性金属元素のうち、少なくとも粉末粒子の表面に存在する分を実質的に完全に除去するように選択する。好ましい熱処理条件は、真空度 $10^{-6}$ ～ $10^{-1}$  Torr、温度200～1100℃、処理時間0.5～10時間である。温度の上限は約800℃とすることがより好ましい。熱処理温度が高すぎると、合金の性能、特に電極特性(寿命、容量等)への悪影響を生ずることがある。温度と真空度は、混入した揮発性金属元素の蒸気圧曲線に基づいて、蒸発が完全に起こるように決定する。

【0025】この場合も、得られたボアを有する水素吸蔵合金粉末を、必要であればさらに粉砕する。本発明の水素吸蔵合金粉末の製造後にさらに粉砕すると、粒子内部のボアの露出が起こり、表面積の増大効果が一層高まる。ただし、粉砕せずに使用しても、充電・放電サイクルが進むにつれて合金粉末の破砕が起こり、粒内ボアも次第に露出するようになる。

【0026】合金表面に露出したオープンボアは充放電サイクル初期から合金の反応表面積の増大に寄与する。一方、粒内ボアは、充放電サイクルの進行に伴って発生する合金の微粉化により電解液に接触するようになるため、ボアなし合金の場合に比べ大きな表面積を提供することになり、高容量化、初期活性速度の増大に寄与する。

【0027】本発明は、Ni-H電池の陰極材料として使用しうる任意の水素吸蔵合金に適用することができる。この種の水素吸蔵合金の代表例は、AB<sub>5</sub>型、AB<sub>2</sub>型またはAB<sub>2</sub>型の水素吸蔵合金である。AB<sub>5</sub>型合金の例は、LaNi<sub>5</sub>またはMmNi<sub>5</sub>(xは4.7～5.2)を基本構造とし、Niの一部をCo、Mn、Al、Fe、Cr、Cu、V、Be、Zr、Ti、Mo、Wなどの1種もしくは2種以上の元素で置換したものである。LaNi<sub>5</sub>は高価格である上、寿命低下が早いので、実用的にはMmNi<sub>5</sub>の使用が好ましい。AB<sub>2</sub>型合金の例は、TiNiであるが、Tiの一部はZr、Hfで、Niの一部はCo、Mn、Fe、Al、V、Cr、Moで置換されていてもよい。AB<sub>2</sub>型合金の例は、ZrV<sub>y</sub>(yは1.9～2.25)を基本構造とし、Vの一部をNi、Mn、Cr、Co、Fe、Al、Mo、W、Cu、Beなどの1種もしくは2種以上の元素で置換したものである。

【0028】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに具体的に説明する。実施例中、%は特に指定のない限り重量%であ

る。

【0029】(実施例1)表1に示す合金1および3の組成を用い、アルゴンガスアトマイズ法(Ar A/T法)により表2に示す条件下で水素吸蔵合金粉末を製造した。なお、表中のMmは、La25%、Ce50%、Pr7%、Nd17%を含む希土類金属合金(ミッシュメタル)である。

【0030】得られた各合金粉末のうち、ふるい分けにより30/20μmの粉末を集めた。この粉末の充填密度を、タップデンサーにより測定したタップ数は1000回とした。一方、基準粉末として、同じ組成の合金粉末を回転電極法(PREP法)により製造した。この時の条件は、電極寸法が直径50mm×長さ150mm、回転数20,000rpm、アルゴンガス雰囲気であった。得られたボアを持たない合金粉末から30/20μmの粉末を集め、上と同様に充填密度を測定した。PREP法の粉末に対する充填密度の比から、ガスアトマイズ法で得た合金粉末のオープンボア含有率(vol%)を前記のように算出した。

【0031】各合金粉末をNi-H電池の陰極として使用した場合の電池性能を、次の方法で評価した。30/20μmの合金粉末5gに、10%のテフロン系バインダー(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)を加え、冷間プレスにより加圧成型し、引続き300℃で5ton/cm<sup>2</sup>の加圧下でのホットプレスを1分間行い、試験用の電極を作成した。

【0032】次いで、この電極を負極、市販の焼結式ニッケル電極を正極とし、間にポリアミド不織布をセパレータとして介在させて容器内に収容し、比重1.30の水酸化カリウム水溶液に水酸化リチウム20g/lを加えた水溶液を電解液として注入してNi-H二次電池を構成した。この試験用電池に対して500mA×4時間の充電と250mAで0.85Vまでの放電とをくり返し、その時の放電容量を測定した。

【0033】電池性能は、初期容量(最大放電容量が得られた充電・放電サイクルでの放電容量、mAh/g)と活性化サイクル数(初期容量=最大放電容量に達するまでに要した充電・放電サイクルの繰り返し回数)で評価した。ボア含有率と電池性能の結果を同じく表2に示す。

【0034】

【表1】

合金1: MnNi<sub>3.8</sub>Co<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.2</sub>  
合金2: La<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.05</sub>Ni<sub>3.8</sub>Co<sub>0.7</sub>Al<sub>0.5</sub>  
合金3: ZrV<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.6</sub>

【0035】

【表2】

合金 No	製造 No	方 法	ガスアトマイズ 方 式	ガス 圧力 MPa	溶 湯 流 量 kg/min	噴霧 角 度	溶 湯 温 度 $\Delta T$ <sup>1)</sup>	ポア 率 vol%	初 期 容 量 mAh/g	活性化 サイク ル数
1	1	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	20°	150℃	8	258	3
	2	Ar A/T	ノズル 近接	60	20	20°	150℃	10	260	2
	3	Ar A/T	ノズル 近接	80	20	20°	150℃	12	265	2
	4	Ar A/T	ノズル 近接	25	20	20°	150℃	3	251	5
	5	Ar A/T	自由落下	50	20	20°	150℃	4	252	4
	6	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	20°	50℃	2	252	4
	7	Ar A/T	ノズル 近接	50	45	20°	150℃	2	249	5
	8	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	5°	150℃	3	250	5
	9	PREP	—	—	—	—	—	0	250	6
	10	Ar A/T	ノズル 近接	120	10	35°	250℃	42	240	3
3	1	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	20°	150℃	7	355	5
	2	Ar A/T	ノズル 近接	60	20	20°	150℃	9	360	4
	3	Ar A/T	ノズル 近接	80	20	20°	150℃	13	370	3
	4	Ar A/T	ノズル 近接	25	20	20°	150℃	3	347	7
	5	Ar A/T	自由落下	50	20	20°	150℃	3	349	6
	6	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	20°	50℃	2	347	6
	7	Ar A/T	ノズル 近接	50	45	20°	150℃	2	346	7
	8	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	5°	150℃	3	346	6
	9	PREP	—	—	—	—	—	0	345	8
	10	Ar A/T	ノズル 近接	120	10	35°	250℃	45	335	4

1)  $\Delta T = (\text{溶湯温度} - \text{溶融温度})$  の差

【0036】本発明によりガスアトマイズ法で得られたポア率が5～40 vol%の水素吸蔵合金粉末は、初期活性化に要したサイクル数が少なく、しかも初期容量が高く、電池性能に優れていた。これに対し、ポア率が5 vol%未満では、ポアを持たないPREP法粉末と比べて、活性化はやや速くなるものの、初期容量はほとんど変わらなかった。また、ポア率が40 vol%を超えると、活性化は非常に速いが、初期容量がPREP法粉末より低下した。

【0037】(実施例2)表1に示す合金2および3の組成を用いて、表3に示すように溶解原料に揮発性金属元素を添加して、回転電極(PREP)法またはアルゴンガスアトマイズ(Ar A/T)法により水素吸蔵合金粉末を製造し \*

\*た。得られた合金粉末を、次いで表3に示す条件下で熱処理して、揮発性元素を除去し、ポアを含む水素吸蔵合金粉末を得た。

【0038】粉末製造条件は、PREP法では電極寸法直径50 mm ×長さ150 mm、回転数20,000rpm、アルゴンガス雰囲気であった。Ar A/T法はノズル近接方式で行い、ガス圧力50 kgf/cm<sup>2</sup>、溶湯流量20 kg/min、噴霧角度20°、溶湯温度( $\Delta T = \text{溶融温度との差}$ )150℃であった。得られた合金粉末のポア率と電極性能を、実施例1と同様に評価し、その結果も表3に併せて示す。

【0039】

【表3】



合金 No	製造 No	方法	揮発性 元素 (%)	熱処理条件	ポア 率 vol%	初期容量 mAh/g	活性化 サイク ル数
2	1	PREP	Mn 1.0	10 <sup>-5</sup> Torr, 800°C×5h	6	279	4
	2	PREP	Pb 2.0	10 <sup>-4</sup> Torr, 700°C×5h	8	282	3
	3	PREP	Zr 1.0	10 <sup>-3</sup> Torr, 500°C×5h	7	279	4
	4	PREP	Sn 1.5	10 <sup>-5</sup> Torr, 1000°C×5h	7	278	3
	5	PREP	Ga 2.0	10 <sup>-5</sup> Torr, 800°C×5h	7	280	3
	6	PREP	Mg 1.2	10 <sup>-3</sup> Torr, 600°C×5h	7	279	3
	7	PREP	Mg 0.1	"	2	271	5
	8	Ar A/T	Pb 0.5	10 <sup>-4</sup> Torr, 700°C×5h	14	292	2
	9	Ar A/T	—	—	9	284	3
	10	PREP	—	—	0	270	5
3	1	PREP	Mn 1.0	10 <sup>-5</sup> Torr, 800°C×5h	7	356	5
	2	PREP	Pb 2.0	10 <sup>-4</sup> Torr, 700°C×5h	8	361	4
	3	PREP	Zr 1.0	10 <sup>-3</sup> Torr, 500°C×5h	7	358	4
	4	PREP	Sn 1.5	10 <sup>-5</sup> Torr, 1000°C×5h	8	360	4
	5	PREP	Ga 2.0	10 <sup>-5</sup> Torr, 800°C×5h	8	362	4
	6	PREP	Mg 1.2	10 <sup>-3</sup> Torr, 600°C×5h	8	360	4
	7	PREP	Mg 0.1	"	1	345	7
	8	Ar A/T	Pb 0.5	10 <sup>-4</sup> Torr, 700°C×5h	15	378	3
	9	Ar A/T	—	—	10	360	5
	10	PREP	—	—	0	345	8

【0040】揮発性元素の添加・揮発除去によっても、ポア率が5～40 vol%の本発明の水素吸蔵合金粉末を得ることができ、ガスアトマイズ法で得た実施例1の粉末と同様に、揮発性元素を添加せずにPREP法で得た基準粉末での結果と比べて、少ないサイクル数で初期活性化でき、初期容量も高くなった。製造No. 9と10を比較すると、ガスアトマイズ法でも揮発性元素の添加によりポア率がさらに増大した合金粉末を得ることができ、初期容量と活性化サイクル数のいずれもさらに改善された特性を示した。

【0041】

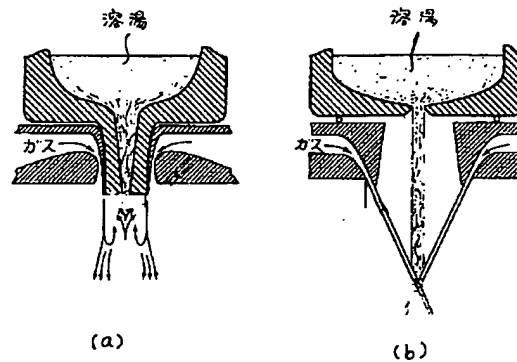
\* 【発明の効果】以上説明したように、本発明のポアを5～40 vol%の割合で有する水素吸蔵合金粉末は、Ni-H電池の陰極材料として使用した場合、電解液との接触面積が増大し、反応効率が高められる結果、高容量化が実現される上、初期活性化も容易となる。これにより、Ni-H電池の性能向上と製造効率の向上が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a) および(b) は、それぞれガスアトマイズにおけるノズル近接方式および自由落下方式を示す説明図である。

\*

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年10月28日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】得られた各合金粉末のうち、ふるい分けにより $30/20\mu\text{m}$ の粉末を集めた。この粉末の充填密度を、タップデンスラーにより測定したタップ数は1000回とした。一方、基準粉末として、同じ組成の合金粉末を回転電極法(PREP法)により製造した。この時の条件は、電極寸法が直径 $50\text{mm}$ ×長さ $150\text{mm}$ 、回転数 $20,000\text{rpm}$ 、アルゴンガス雰囲気であつ

合金1:  $\text{Mn}_{13.8}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ 合金2:  $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.15}\text{Zr}_{0.05}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{0.5}$ 合金3:  $\text{ZrV}_{0.4}\text{Ni}_{1.8}$ 

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

た。得られたボアを持たない合金粉末から $30/20\mu\text{m}$ の粉末を集め、上と同様に充填密度を測定した。PREP法の粉末に対する充填密度の比から、ガスアトマイズ法で得た合金粉末のボア含有率(vol%)を前記のように算出した。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】

【表1】

【補正内容】

【0035】

【表2】

合金 No	製造 No	方 法	ガスアトマイ 方 式	ガス圧力 kgf/cm <sup>2</sup>	溶 湯 流 量 kg/min	噴霧 角度	溶 湯 温 度 $\Delta T^{1)}$	ポア 率 vol%	初 期 容 量 mAh/g	活性化 サイク ル数
1	1	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	20°	150°C	8	258	3
	2	Ar A/T	ノズル 近接	60	20	20°	150°C	10	260	2
	3	Ar A/T	ノズル 近接	80	20	20°	150°C	12	265	2
	4	Ar A/T	ノズル 近接	25	20	20°	150°C	3	251	5
	5	Ar A/T	自由落下	50	20	20°	150°C	4	252	4
	6	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	20°	50°C	2	252	4
	7	Ar A/T	ノズル 近接	50	45	20°	150°C	2	249	5
	8	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	5°	150°C	3	250	5
	9	PREP	—	—	—	—	—	0	250	6
	10	Ar A/T	ノズル 近接	120	10	35°	250°C	42	240	3
3	1	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	20°	150°C	7	355	5
	2	Ar A/T	ノズル 近接	60	20	20°	150°C	9	360	4
	3	Ar A/T	ノズル 近接	80	20	20°	150°C	13	370	3
	4	Ar A/T	ノズル 近接	25	20	20°	150°C	3	347	7
	5	Ar A/T	自由落下	50	20	20°	150°C	3	349	6
	6	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	20°	50°C	2	347	6
	7	Ar A/T	ノズル 近接	50	45	20°	150°C	2	346	7
	8	Ar A/T	ノズル 近接	50	20	5°	150°C	3	346	6
	9	PREP	—	—	—	—	—	0	345	8
	10	Ar A/T	ノズル 近接	120	10	35°	250°C	45	335	4

1)  $\Delta T$  = (溶湯温度 - 溶融温度) の差

フロントページの続き

(72)発明者 豊住 澄夫  
大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金  
属工業株式会社内

(72)発明者 棚宜 教之  
大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金  
属工業株式会社内